

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

Институт естественных и точных наук

Факультет «Химический»

Кафедра «Экология и химическая технология»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н.

_____ В.В. Авдин

_____ 2020 г.

Исследование адсорбции ионов железа гуминовыми веществами
бурых углей Коркинского разреза

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–18.03.01.2020.043.01.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, доцент
кафедры, к.х.н.

_____ Т.В. Варламова

_____ 2020 г.

Автор работы,
студент группы ЕТ-433

_____ И.Д. Абрамов

_____ 2020 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,
к.х.н.

_____ К.Р. Смолякова

_____ 2020 г.

Челябинск 2020

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

БГК – бурые гуминовые кислоты

ГВ – гуминовые вещества

ГК – гуминовые кислоты

ДЭС – двойной электрический слой

НИР – научно-исследовательская работа

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПДК – предельно допустимая концентрация

ФК – фульвокислоты

ЧГК – черные гуминовые кислоты

АННОТАЦИЯ

Абрамов И.Д. «Исследование адсорбции ионов железа гуминовыми веществами бурого угля Коркинского разреза» – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-433, 54 страницы, 4 иллюстрации, 5 таблиц, библиографический список – 48 наименований

На сегодняшний день проблема загрязнения почв различными токсичными и вредными веществами, тяжелыми металлами является весьма актуальной. Для предотвращения попадания неблагоприятных веществ в почву используют гуминовые вещества, одна из основных функций которых – защитная (протекторная) функция. Благодаря своему свойству связываться с различными элементами в прочные комплексные соединения, гуминовые вещества предотвращают попадание вредных примесей в почву и грунтовые воды, тем самым, не загрязняя окружающую среду.

Целью данной работы являлось получение гуминовых веществ из бурого угля Коркинского разреза и изучение адсорбции катионов трехвалентного железа (Fe^{3+}) на гуминовых веществах и влияния концентрации раствора железа (III). В работе были поставлены следующие основные задачи: рассмотреть общую характеристику гуминовых веществ, изучить методики выделения гуминовых веществ из бурого угля; на основе изученных методик разработать оптимальный метод получения гуминовых веществ из бурого угля Коркинского разреза; изучить адсорбцию катионов металла железа (III) на полученных гуминовых веществах из бурого угля Коркинского разреза.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	9
1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ.....	11
1.1 Общие сведения.....	11
1.2 Классификация гуминовых веществ.....	12
1.2.1 Гумусовые кислоты.....	13
1.2.2 Гуминовые кислоты.....	14
1.3 Свойства гуминовых веществ.....	16
1.3.1 Элементный состав гуминовых веществ	16
1.3.2 Буферные свойства.....	17
1.3.3 Электроповерхностные свойства.....	18
1.3.4 Поверхностно-активные свойства.....	19
1.3.5 Механизм комплексообразования гуминовых веществ.....	20
1.4 Строение гуминовых веществ.....	22
1.5 Методы выделения гуминовых веществ.....	23
1.6 Применения гуминовых веществ в различных областях.....	24
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	28
2.1 Общая методика выделения гуминовых кислот из бурого угля (ГОСТ Р 54221-2010).....	28
2.2 Методика выделения гуминовых кислот из бурого угля Коркинского разреза.....	29
2.3 Методика определения адсорбции ионов металла Fe^{3+} гуминовыми кислотами.....	31
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	34
4. БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ.....	36
4.1 Пожарная безопасность.....	36
4.2 Электробезопасность.....	41
4.3 Оптимальные условия работы в химической лаборатории.....	41

4.4Вентиляция.....	42
4.5Вредные химические вещества.....	42
4.6Освещенность.....	43
4.7 Механические шумы	44
5. ОРГАНИЗАЦИОННО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ.....	46
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	48
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	50

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые вещества присутствуют практически везде в природе. В основном эти вещества содержатся в бурых углях, торфах, а также являются органической составляющей почвы и воды. Больше всего гуминовых веществ содержит бурый уголь. Их содержание в угле составляет порядка 80-85%. Это говорит о том, что бурый уголь является одним из основных источников гуминовых веществ.

Гуминовые вещества нашли широкое применение в различных сферах промышленности. В нефтеперерабатывающей промышленности их применяют для рекультивации почв, загрязненных нефтью. С помощью гуминовых веществ адсорбируют тяжелые металлы, связывая их в устойчивые комплексные соединения и предотвращая их попадание в почву.

Гуминовые вещества являются наиболее обширным и реакционноспособным классом органических соединений, содержащихся в твердых горючих ископаемых, воде и почве. Также эти органические соединения выполняют различные функции за счет присутствия в них различных функциональных групп: транспортную, аккумулятивную, протекторную, регуляторную и т.д., причем наибольшее значение имеют карбоксильные, азотсодержащие и гидроксильные группы.

В составе гуминовых веществ присутствуют ароматические фрагменты, поэтому они способны вступать в донорно-акцепторные, ионные и гидрофобные взаимодействия, что определяет их высокую активность в сорбционных процессах по отношению к тяжелым металлам и полиароматическим углеводородам. Важным направлением использования гуминовых веществ является разработка на их основе различных препаратов, обладающих биологической активностью. Бурые угли Коркинского разреза Челябинского угольного бассейна в этом отношении мало изучены. Поэтому целью данной работы является получение гуминовых веществ, полученных из бурого угля Коркинского разреза, и изучение их адсорбционной способности к катионам

трехвалентного железа. В рамках поставленной цели необходимо было выполнить следующие задачи: изучить литературные данные по гуминовым веществам, а именно, рассмотреть способы получения, состав и свойства (в том числе адсорбционные) гуминовых веществ, выбрать и освоить наилучший метод получения гуминовых веществ из имеющихся образцов углей, изучить адсорбцию катионов металла железа (III) на полученных гуминовых веществах; описать вредные факторы работы в лаборатории и правила безопасной работы, рассчитать затраты на исследование.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

1.1. Общие сведения

Гуминовые вещества (ГВ) – органическиесоединения темно-коричневого цвета, являются главным компонентом почв, воды и твердых горючих ископаемых, таких как торф и бурый уголь. ГВ являются наиболее термодинамически устойчивой формой сохранения органических веществ в биосфере. К ГВ также относятся прогуминовые и парагуминовые вещества, синтезируемые грибами и бактериями.

Гуминовые вещества образуются в результате протекающей реакции полимеризации, поэтому они представляют собой разнообразные полимеры, имеющие различный химический состав и строение. У ГВ не прослеживается прямая связь зависимости свойств от химического строения ввиду сложной организации. Несмотря на неоднородность химического состава, ГВ выделяют как особый класс природных органических высокомолекулярных гетерогенных азотсодержащих соединений. Гуминовые вещества характеризуются общим принципом молекулярного строения и сходными свойствами.

Гуминовые вещества — биогеополимеры, т. е. такие вещества, которые состоят из «сходных частей», отражающих характерное поведение полимера, включая свойства, зависимые от третичной и четверичной структуры[1].

Гуминовые вещества представляют собой неустойчивые отрицательно заряженные образования, в которых кислотные функциональные группы постепенно диссоциируют с увеличением рН [2]. ГВ способны образовывать водорастворимые и водонерастворимые комплексы с ионами и гидроксидами металлов, а также взаимодействовать с минералами и самыми разными органическими соединениями, включая алканы, жирные кислоты и т.д.[3,5]. Связывая экотоксиканты в комплексы, ГВ снижают их неблагоприятное воздействие на организмы [6]. В связи с этим ГВ как детоксиканты природного

происхождения могут быть использованы в целях рекультивации водных и почвенных сред без риска их вторичного загрязнения [7].

Гуминовые вещества активизируют процессы солюбилизации неорганических соединений в природной среде посредством образования гуминово-металлических комплексов, а также вследствие увеличения растворимости соединений металлов при их восстановлении [8]. При образовании водорастворимых комплексов ГВ (например, фульвокислот) с токсичными соединениями металлов и органических соединений увеличивается концентрация этих соединений в природных объектах до уровня, намного превышающего тот, который обусловлен только растворимостью ксенобиотических веществ [5]. По этой же причине ГВ активно участвуют в концентрации и миграции редких химических элементов в почвах [9] и способствуют концентрации многих металлов в виде катионов в различных органогенных породах, в том числе и в углях [10].

1.2 Классификация гуминовых веществ.

Существует наиболее распространенная классификация гуминовых веществ по их различию и способу извлечения из природных объектов:

1. Прогуминовые (меланиновые) вещества;
2. Гумусовые (перегнойные) кислоты;
3. Гумин (негидролизуемый) остаток.

Рассмотри более подробно один из видов – гумусовые кислоты.

1.2.1 Гумусовые кислоты

Гумусовые кислоты – комплекс органических соединений коричневого, бурого или желтого цвета, выделяемые растворами щелочей или органическими растворителями из биокосных тел [11].

Гумусовые кислоты представляют собой органические соединения с непостоянным химическим составом [11]. Наиболее распространенные способы изучения гумусовых кислот основаны на разной их растворимости в минеральных щелочах и кислотах, а иногда и в некоторых солях и органических растворителях.

В зависимости от способа выделения гумусовые кислоты подразделяют на гуминовые кислоты, фульвокислоты и гиматомелановые кислоты. Гуминовые кислоты – вещества, выделяющиеся из раствора при подкислении (нерастворимы в минеральных солях). Фульвокислоты – вещества, остающиеся в надосадочной жидкости (растворимы в минеральных солях), а гиматомелановые кислоты – вещества, переходящие в раствор при обработке свежесосажденного осадка гуминовых кислот этанолом.

В твердой фазе биокосных тел макромолекулы ГВ находятся преимущественно в развернутом состоянии, объединенные в пакеты за счет ван-дер-ваальсовых сил притяжения. В боковых цепях межмолекулярное взаимодействие осуществляется с помощью малопрочных водородных связей, которые могут легко разрушаться растворами минеральных щелочей. Разрушение связей и растворение идут непрерывно. Ионные формы связи (гетерополярные) ГВ с металлами также относительно слабые и способны разрываться при непосредственном воздействии растворителей. Труднее всего разрушаются связи сложных комплексных соединений с металлами, в которых важную роль играют наряду с побочными координационными связями ковалентные взаимодействия. Не менее прочна связь ГВ с кристаллическими решетками минералов. Достижение необходимого результата (разрушение связей) принципиально возможно действием растворов гидроксидов или солей [12]. Скорость извлечения

гумусовых кислот зависит от концентрации щелочей, от степени дисперсности материала и от температурного режима [12, 11, 13].

По мнению ряда исследователей [14, 15, 16], выделение гумусовых кислот щелочными растворами может также сопровождаться изменением основных структурнофункциональных групп этих соединений.

Щелочной раствор гумусовых кислот представляет собой устойчивую свободнодисперсную систему сравномерным распределением дисперсной фазы по всему объему. Разделение же гумусовых кислот на гуминовые кислоты и фульвокислоты связано с проявлением разной агрегативной устойчивости этих соединений в зависимости от концентрации гумусовых кислот, величины водородного показателя и ионной силы раствора [17, 18]. Потеря агрегативной устойчивости частиц дисперсной фазы ГВ (в частности, молекул гуминовых кислот) приводит к их коагуляции и осаждению в сильно кислой среде.

1.2.2 Гуминовые кислоты

Наиболее обширная группа гумусовых кислот, которые, как считается, растворимы в щелочах и нерастворимы в кислотах [19]. Соли гуминовых кислот (ГК) — гуматы. Гуминовые кислоты представляют собой высокомолекулярные азотсодержащие органические кислоты. В растворенном состоянии они имеют темно-бурую окраску, а в сухом — черную. В группу ГК природных объектов (почв, торфов, углей, и др.) входят вещества, которые извлекаются из почвы различными водными растворами: едкого натра (NaOH), едкого кали (KOH), аммония (NH₄OH), щавелевокислого натрия, мочевины (карбамида) и др., и осаждаются из полученных растворов при подкислении последних минеральными кислотами (до pH 1-2) в виде темноокрашенного геля. Гуминовые кислоты слабо растворимы в воде, с одновалентными катионами (например, с K⁺, Na⁺, NH₄⁺) образуют водорастворимые соли, а с двух- и трехвалентными катионами (например, с Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Al³⁺) легко выпадают в осадок [11, 20]. Гуминовые

кислоты — соединения с относительно высокой стабильностью и отчетливой реакционной способностью [21].

В подкисленном растворе гумусовых кислот (рН 1-2) ГК представляют собой агрегативно неустойчивую систему. Однако при большом разбавлении щелочного раствора гумусовых кислот (примерно в 20-30 раз) ГК в осадок не выпадают даже при рН 1, т. е. при определенных условиях (в частности, при низкой концентрации) ГК могут находиться в агрегативно устойчивом состоянии в широком диапазоне рН [18].

Гуминовые кислоты так же классифицируют по растворимости на черную и бурую фракции.



Рисунок 1 - Принцип разделения гуминовых кислот на черную и бурую фракции

Черные гуминовые кислоты. Обладают наивысшей оптической плотностью среди ГВ, характеризуются интенсивно черным цветом, благодаря которому придают биокосным телам очень темную окраску, имеют наименьшую средневзвешенную относительную молекулярную массу и наименьшую полидисперсность, т. е. наибольшую гомогенность [22].

В сухом состоянии препараты ЧГК практически нерастворимы в воде; в состоянии же свежеосажденных гелей они полностью растворяются, но медленно, с хорошо выраженным пиком растворимости. Водородный показатель (рН) 0,02-0,03%-ных растворов ЧГК соответствует 4,0-4,5. Черные гуминовые кислоты

характеризуются сильным химическим сродством к ионам кальция. Если в растворе содержатся ионы кальция, ЧГК выпадают с этими ионами в осадок в виде гуматов кальция, устойчивых к растворению и имеющих нейтральную реакцию.

Черные гуминовые кислоты обладают высокой устойчивостью к разложению.

Бурые гуминовые кислоты имеют бурую окраску. У бурых гуминовых кислот (БГК) оптическая плотность приблизительно вдвое ниже, относительная молекулярная масса и «разброс» размеров молекул больше, чем у ЧГК; т.е. БГК более гетерогенны, имеют рыхлую химическую структуру и более лиофильны [22].

Свежеосажденные гели БГК слабо растворимы в воде, однако эти ГК не имеют пика растворимости, в сухом состоянии они несколько лучше растворимы, чем ЧГК. БГК слабо взаимодействуют с ионами кальция, и в итоге соединения БГК с ионами кальция диссоциируют в раствор. В отличие от ЧГК у БГК выражено химическое сродство к полуторным оксидам (R_2O_3), особенно к железу, с которым они образуют устойчивые и нерастворимые комплексные соединения. Они характеризуются кислой реакцией, так как не все кислотные группы БГК блокируются полуторными оксидами [4].

1.3 Свойства гуминовых веществ

1.3.1 Элементный состав гуминовых веществ

В состав гуминовых веществ входят различные элементы, а именно углерод (40 - 60%), водород (3- 7%), кислород (30 - 50%) и азот (1 - 5%). Различное содержание элементов в составе гуминовых кислот говорит о том, что они являются не химически индивидуальными органическими кислотами определенного строения, а сходными по составу и свойствам

высокомолекулярными химическими соединениями. В табл. 1 показан элементный состав гуминовых веществ

Таблица 1 - Сравнительный элементный состав гуминовых веществ [23]

Объект	Содержание элементов на абсолютно сухое беззольное вещество			
	С	Н	О	N
Гуминовые кислоты	52 - 62	3,0 - 5,5	30 - 33	3,5 - 5,0
Фульвокислоты	44 - 49	3,5 - 5,0	44 - 49	2,0 - 4,0

Также в гуминовых веществах, а именно в золе может присутствовать сера, фосфор, кремний, железо и алюминий. Их количество составляет всего десятые и сотые доли процента. Наличие металлов в составе ГК свидетельствует о том, что могут образовываться различные комплексные соли с участием функциональных групп [11]. Сера и фосфор в гуминовых веществах в основном содержатся в виде многочисленных сульфатов и фосфатов.

1.3.2 Буферные свойства [4]

Под буферными свойствами понимается способность противостоять различным влияниям, например, окислению, подщелачиванию или разбавлению. Это определяется донорно-акцепторными свойствами функциональных групп, то есть способностью отдавать или принимать электроны, катионы и анионы. Такие свойства позволяют ГВ участвовать в редокс-реакциях, которые определяют окислительно-восстановительные буферные свойства ГВ.

Благодаря тому, что гуминовые вещества являются амфотерными, то они способны как окисляться, так и восстанавливаться, то есть проявлять и щелочные и кислотные свойства за счет принятия или отдачи ионов водорода. Обладая таким свойствами, ГВ способны вступать в реакции ионного обмена с катионами

и анионами. За счет уменьшения концентрации ионов будет увеличиваться электролитическая диссоциация ГВ, впрочем, как и у любых электролитов.

1.3.3 Электроповерхностные свойства

Электроповерхностные свойства объясняются появлением на поверхности дисперсной фазы ДЭС – двойного электрического слоя, образующийся спонтанно за счет диссоциации кислотных функциональных групп гуминовых веществ в водной среде[24, 25, 26]. Частицы дисперсной фазы совместно с ДЭС в полярной жидкости, а именно в воде, образуют ДЭС-мицеллу[27]. Электроповерхностные свойства играют важную роль в агрегации макроионов гуминовых веществ и их конформационных изменениях, а также коллоидной устойчивости этих органических веществ как дисперсных систем. Наличие в составе ГВ неорганических ионов говорит о том, что у частиц биокосных тел может присутствовать заряд и поверхностная проводимость.

Поверхность диспергированных частиц в контакте с жидкой фазой приобретает электрический заряд, который возникает в результате адсорбции ионов из жидкой фазы или электролитической диссоциации поверхностного слоя дисперсной фазы. Адсорбция и электролитическая диссоциация зависят от площади поверхности частиц, отсюда следует, что электрический заряд имеет значение для мелкодисперсных коллоидных частиц, способных электростатически связывать ионы из раствора и адсорбировать молекулы растворителя, то есть сольватироваться, в результате чего формируются ДЭС-мицеллы [4].

На рис. 2 представлена одна из ДЭС-мицелл гуминовых веществ, состоящая из верхней части – противоионы в основном представлены катионами водорода, и нижней части – гуминовые кислоты насыщены катионами щелочных и щелочно-земельных металлов.

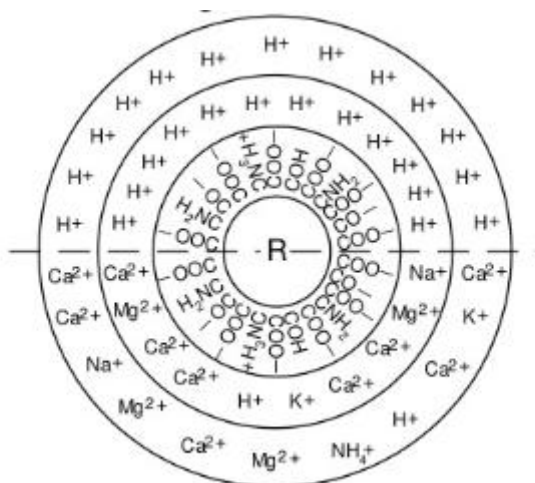


Рисунок 2 - Схематическое изображение строения ДЭС-мицеллы ГВ[4]

R – гидрофобный органический радикал

На данной схеме показана необходимость содержания в гуминовых веществах азотсодержащих соединений, при этом ядро ДЭС-мицеллы представлено углеводородным комплексом, где молекулы фенольных соединений агрегированы силами Ван-дер-Ваальса.

1.3.4 Поверхностно-активные свойства

Поверхностно-активные свойства представляют собой силу, способную удерживать вещество на поверхности. Молекулы располагаются так, чтобы их лиофильная часть была обращена к растворителю. Такая ориентация способствует снижению поверхностного натяжения до значений, не превышающих критического. Если смешать две несмешивающиеся жидкости (полярную и неполярную), то на их границе полярная часть молекул поверхностно-активных веществ будет обращена в полярную среду, а неполярная – в органическую[28].

Самопроизвольное мицеллообразование наблюдается при подкислении щелочного раствора, в состав которого входят или гуминовые кислоты, либо же смесь гуминовых и фульвокислот, но при условии, что концентрация гумусовых

не превышает 0,1 мг/мл по углероду. И в данном случае агрегативно неустойчивой частью гуминовых веществ будут гуминовые кислоты за счет самопроизвольно происходящих процессов конформации и укрупнения частиц, впоследствии чего гуминовые кислоты выпадают в осадок.

Алсорбционную способность поверхностно-активных веществ также определяет гидрофильно-липофильный баланс, то есть соотношение между гидрофильными свойствами полярной группы и липофильными свойствами углеводородного радикала. Этот баланс зависит от состава и структуры ПАВ (соотношение между гидрофильными и липофильными фрагментами).

Гидрофобные свойства ГВ объясняются содержанием в них углеводородных компонентов (алканы, алкены и т.п.) или ароматических соединений (арены). Гидрофильные же свойства определяются полярными функциональными группами (спиртовые гидроксилы, карбоксиды и т.д.)

Таким образом, гуминовым веществам присущи свойства коллоидных поверхностно-активных веществ. Причем у ГК они ярче выражены, нежели у ФК за счет меньшего содержания кислородсодержащих функциональных групп и большего присутствия ароматических соединений [4].

1.3.5 Механизм комплексообразования гуминовых веществ

Гуминовые вещества имеют склонность образовывать комплексные и внутрикомплексные (хелатные) соединения с железом, алюминием и другими металлами.

Хелатные соединения - внутрикомплексные циклические соединения металла с органическими реагентами, содержащими солеобразующую и комплексообразующую группировки, в которых центральный атом входит в один или в несколько циклов[4]. В таких соединениях радикал органической молекулы соединен с центральным ионом несколькими координационными связями, в

отличие от комплексных соединений, где всего одна координационная связь, при этом образуется кольцевая связь в пределах радикала [29].

Хелатным соединениям также присуще повышенная прочность по сравнению с нециклическими соединениями.

Гуминовые вещества образуют внутрикомплексные соединения со многими металлами и в зависимости от pH среды образуют прочные нерастворимые в воде соединения и обретают наибольшую подвижность [9]. В основном гуминовые кислоты образуют внутрикомплексные соединения в кислой среде, а фульвокислоты – в нейтральной и щелочной средах [4].

Взаимодействие гуминовых веществ с катионами металлами сопровождается не только замещением водорода карбоксильных групп, но и процессом адсорбции, который зависит от кислотности среды и природой гумусовых веществ[30].

При процессе сорбции ионов металлов гуминовыми веществами данные металлы могут входит как в анионную, так и в катионную части гумусовых кислот. Если металл входит в анионную часть, то он соединяется координационными связями и в итоге образуется очень устойчивое хелатное соединение. Если же металл входит в катионную часть, то образуются менее прочные комплексные соединения, в которых металл находится в ионно-поглощенном состоянии[31, 32].

Гуминовые вещества могут вступать в реакции не только с катионами металлов, но и с их оксидами и гидроксидами, образуя химически разнообразные и устойчивые соединения [4].

Гумусовые хелатные соединения с железом и алюминием могут вступать в реакции обмена между несиликатными формами полуторных оксидов и водородом функциональных групп гуминовых веществ [31]. В таких хелатных соединениях катионы железа и алюминия помимо замещения иона водорода в карбоксильных и фенолгидроксильных группах образуют связи с

азотсодержащими функциональными группами гумусовых кислот, причем растворимость соединений в этих кислотах зависит от того, какие катионы замещают водород в функциональных группах. Если, например, замещающий катион – щелочной металл, то алюмо- и железогумусовые соединения пептизируются, а если щелочноземельный, то происходит дегидратация соединений [11].

1.4 Строение гуминовых веществ

ГВ представляют собой макромолекулы с упорядоченными конденсированными ядрами и неупорядоченной периферической частью. Также существует мнение, что гуминовые вещества представляют собой некий “одуванчик”, в котором вокруг ядра расположены молекулы, образованные при трансформации лигнина – лигниновые перья, которые связаны как с ядром, так и между собой. На самих перьях расположены активные центры, отвечающие за агрегацию, химическую активность и связь с минеральными частицами почвы [11, 31].

На основе другого мнения [33] гуминовые вещества представляют собой структуру трех ступеней иерархии, где первая ступень – это подвижные краун-комплексы, вторая ступень – трубчатая клатратная структура, в которой находятся комплексы первой ступени, и третья ступень – это упорядоченный квазикристаллический ряд из элементов второй ступени. По-другому говоря, ГВ можно представить как металлоорганические комплексные соединения, в которые по причине эффекта координации происходит сепарация фрагментов.

Другой автор [34] считает, что макромолекулы гуминовых веществ имеют свернутую структуру, что ведет к беспорядочности химической структуры.

С точки зрения коллоидной химии структурные единицы гуминовых веществ представляют собой мицеллу, в которой эти единицы отделены друг от друга гидратными оболочками.

В общей сложности гуминовые вещества представляют собой сложную смесь химически неоднородных макромолекул различной величины и разного рода надмолекулярные образования [4].

1.5 Методы выделения гуминовых веществ

Существуют различные методы выделения гуминовых веществ из биокосных тел [35, 36, 37]. Самым распространенным и общеизвестным является метод, заключающийся в том, что раствором щелочи из бурого угля выделяют гуминовые кислоты посредством непрерывного перемешивания с нагревом и последующим осаждением разбавленной соляной кислотой. При этом методе по данным [38] достигается наибольший выход гуминовых веществ.

Также известен способ выделения гуминовых кислот из бурого угля путем экстракции угля 21%-ным водным раствором гидроокиси аммония с последующим отделением экстракта от инертных составляющих и осаждением гуминовых кислот нейтрализацией 75%-ной фосфорной кислотой. Недостаток данного способа – низкий выход гуминовых кислот, так как он содержит битумные примеси, из-за чего в ГК содержится большое количество золы.

Гуминовые вещества получают экстракцией бурых углей 2%-ным водным раствором щелочи (NaOH) в течение двух часов при температуре кипения реакционной смеси с последующим отделением экстракта от инертных составляющих и осаждением серной кислотой гуминовых кислот. Недостаток данного метода – низкий выход гуминовых (47%).

Применяют выделение гуминовых кислот из бурого угля путем экстракции 1%-ным водным раствором моносодистой соли этилсилантриола при 80-90°C с последующим выделением гуминовых кислот из экстракта соляной кислотой фильтрованием и высушиванием. Выход гуминовых кислот при этом составляет 98%. Недостаток – большое содержание золы в гуминовых кислотах.

Существует также метод выделения гуминовых кислот из торфа. Сущность заключается в экстракции гуминовых кислот раствором едкого натра при нагревании с последующим разложением гуматов серной кислотой. Предложенный способ прост и позволяет регенерировать экстрагирующие реагенты. Экстракцию гуминовых кислот осуществляют раствором едкого натра с добавлением сульфата натрия. Полученные гуматы натрия разлагают в электролизере с ионообменной мембраной. Сульфат натрия добавляют в щелочь для повышения электропроводности электролита (экстракта).

1.6 Применение гуминовых веществ в различных областях [39]

В настоящее время гуминовые кислоты нашли широкое применение в различных сферах, например, при рекультивации почв, загрязненных нефтепродуктами.

Нефть и продукты ее переработки принадлежат к наиболее распространенному классу загрязняющих веществ почвенных и водных сред. Это связано с огромными объемами добычи и переработки нефти, сопряженных с большими экологическими рисками из-за опасности ее поступления в объекты окружающей среды в результате аварий на буровых скважинах и средствах транспортировки нефти. При этом существующие методы ликвидации последствий загрязнения нефтью и нефтепродуктами, включающие применение комплекса механических, физико-химических и биологических способов очистки, не всегда отвечают требованиям экологической безопасности из-за угрозы вторичного загрязнения. В связи с этим весьма важным представляется поиск экологически безопасных методов ликвидации последствий нефтяного загрязнения. С этих позиций весьма перспективным оказывается применение технологий на основе гуминовых веществ (ГВ) – активной матрицы органического вещества почв, торфов и природных вод. Высокая реакционная способность ГВ по отношению к нефтяным углеводородам обеспечивается

наличием гидрофобного ароматического каркаса в их структуре. В связи с этим ГВ можно рассматривать как природные детоксиканты, способные снижать экологическую нагрузку нефтяного загрязнения на окружающую среду. Особым достоинством применения гуминовых производных для рекультивационных технологий является доступность недорогого и обильного гуминового сырья, необходимого для получения гуминовых реагентов.

Также гуминовые вещества применяются в качестве промывочных агентов. Так, в процессе передвижения грунтовых вод загрязняющие вещества сорбируются на твердой матрице водоносного горизонта, в результате чего наблюдается замедление их передвижения и соответствующее концентрирование токсикантов на донных отложениях. Применение ГВ в качестве промывочных агентов способствует солюбилизации и мобилизации органических токсикантов с загрязненных поверхностей.

ГВ находят широкое применение в технологиях восстановления нефтезагрязненных объектов окружающей среды, особенно в технологиях био- и фиторемедиации нефтезагрязненных почв. Высокий инновационный потенциал применения гуминовых препаратов в технологиях биорекультивации подтверждается многочисленными патентованными технологиями, однако в большинстве из них ГВ рассматриваются как эффективные препараты регуляторов роста и микроудобрений. На долю органических удобрений на основе солей гуминовых кислот приходится около 70 % мирового рынка, при этом объем производства гуматов будет расти на 5 % в год. Следует отметить, что составляющей процессов биорекультивации с использованием ГВ может быть их антистрессорное действие, которое проявляется как в прямом стимулировании жизнедеятельности растений и микроорганизмов, так и в косвенном – благодаря способности ГВ улучшать свойства почв, влиять на миграцию питательных веществ и др., а также физико-химическое связывание токсикантов.

Выводы по разделу 1.

Гуминовые вещества – органические высокомолекулярные соединения темно-коричневого цвета, содержащие в своем составе различные функциональные группы – азотсодержащая, карбоксильная, гидроксильная и др. По элементному составу в гуминовых веществах преобладают углерод и кислород. Гуминовые вещества обладают различными свойствами, а именно буферными (кислотно-щелочные, окислительно-восстановительные свойства за счет различных функциональных групп), электроповерхностными, в основе которых лежит образование ДЭС-мицеллы в водной среде. Гуминовые вещества также обладают основными свойствами ПАВ – это обусловлено содержанием в ГВ гидрофильных и гидрофобных участков. У ГК поверхностно-активные свойства выражены ярче, чем у ФК. Поэтому при подкислении щелочного раствора с гумусовыми кислотами гуминовые кислоты становятся агрегативно неустойчивыми и выпадают в осадок.

Гуминовые вещества подразделяются на гуминовые, фульвокислоты и гиматомелановые кислоты. В свою очередь гуминовые кислоты разделяются на черную и бурую фракцию по различной растворимости в воде, оптической плотности и структуре.

Гуминовые вещества способны образовывать с различными тяжелыми металлами устойчивые соединения, тем самым проявляя протекторную функцию и не допуская попадания вредных веществ в почву.

Гуминовые вещества выделяют различными способами из бурого угля, торфа, почв. Наиболее доступный, дешёвый и эффективный метод получения гуминовых веществ выделение путем экстракции щелочным раствором с нагревом до 80-100°C и интенсивным перемешиванием около 2-3 часов и последующим ионообменным осаждением сильной кислотой (соляной и др.).

Гуминовые вещества применяют в различных областях, например, в качестве очищающего агента грунтовых вод или в качестве способа рекультивации

нефтезагрязненных почв. ГК широко распространены в качестве очищающих реагентов за счет своей дешевизны и эффективности.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Общая методика выделения гуминовых кислот из бурого угля (ГОСТ Р 54221-2010) [38]

Для проведения анализа берут навеску пробы массой около 1 г в пересчете на сухую беззольную массу. Навеску ГП помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 100 см³ дистиллированной воды и нагревают в течение 2 часа на водяной бане с температурой не более 80°C. После охлаждения содержимое колбы центрифугируют в течение 15 минут при частоте вращения 2000 мин⁻¹. Раствор декантируют, нерастворившийся остаток промывают два раза ~100 см³ дистиллированной воды, центрифугируя содержимое после каждого промывания, декантируя раствор и собирая основной экстракт и промывные воды в один приемник. Экстракция гуминовых кислот должна быть закончена в течение 7 часов.

Общий экстракт фильтруют и измеряют объем полученного фильтрата. После этого из фильтрата пипеткой отбирают 100 см³ раствора, помещают его в химический стакан и добавляют 60 см³ раствора соляной кислоты для осаждения гуминовых кислот. Образовавшийся осадок гуминовых кислот отделяют от раствора фильтрованием через предварительно взвешенный сухой беззольный фильтр и промывают его водой до нейтральной реакции. Затем фильтр с осадком помещают в бюкс, предварительно высушенный при 80°C и взвешенный. Бюкс с фильтром и осадком помещают в сушильный шкаф и при температуре не более 80°C сушат до постоянной массы.

Контрольные просушивания проводят до тех пор, пока разность массы при двух последовательных взвешиваниях будет не более 0,001 г.

Учитывая массу бюкса и фильтра, вычисляют массу высушенных гуминовых кислот

2.2 Методика выделения гуминовых кислот из бурого угля Коркинского разреза

Наибольший выход гуминовых кислот наблюдается при экстракции раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,1 – 0,3 моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации приведет к незначительному приросту выхода гуминовых кислот. Оптимальное соотношение щелочи к углю для высокого выхода ГК должно быть равно 8 – 20. При нагревании щелочного раствора гуминовых кислот при 80°С в течение 4 часов и интенсивном перемешивании гарантирует наибольший выход ГК. Увеличение температуры выше 80°С снижает уровень выхода гуминовых кислот и меняет состав получаемых продуктов. В данной работе была поставлена задача выбрать наиболее подходящую фракцию бурого угля для наибольшего выхода гуминовых кислот, а также произвести работу по выделению гуминовых кислот из бурого угля Коркинского разреза.

Сущность метода. Для выполнения задачи по выбору необходимой фракции угля для наибольшего выхода гуминовых кислот берем некоторое количество бурого угля и измельчаем в ступке. Затем измельченный уголь пропускаем через систему сит с размером отверстий 3; 2,5 и 1 мм. Далее отбираем три фракции измельченного угля массой 25 г каждая: -3+2,5; -2,5+1 и -1+0. Уголь помещаем в три плоскодонные чистые и сухие колбы объемом 1000 мл и заливаем 500 мл едкого натра (NaOH) и ставим на шейкер на 3 часа при температуре 80°С и 120 об/мин. После интенсивного перемешивания даем отстояться 24 часа. Далее отделяем твердую часть щелочного раствора от жидкой методом декантации. Из декантируемого раствора объемом 400 мл (часть щелочи впитал в себя уголь) отбираем 50 мл и подкисляем 10%-ным раствором соляной кислоты (HCl) до существенных признаков выпадения гуминовых кислот – кислотность $pH = 2$ и появление темных хлопьев в растворе. Наличие кислой среды в растворе проверяем лакмусовой бумажкой – она должна окраситься в красный цвет. На 50 мл декантируемого раствора нужно примерно 10-15 мл HCl, тогда для 400 мл нужно в 8 раз больше, то есть 80 – 120 мл кислоты. После полученные растворы

фильтруем через предварительно взвешенные беззольные сухие фильтры “белая лента”. После фильтрации осадок, оставшийся на фильтре, промываем 2 – 3 раза дистиллированной водой до нейтральной среды ($pH = 7$). Далее осадки с фильтрами помещаем в предварительно нагретый до $80^{\circ}C$ сушильный шкаф и высушиваем до постоянного веса. После сушки вынимаем фильтры и взвешиваем. В итоге получили следующие массы гуминовых кислот для каждой фракции угля:

Таблица 2 - Массы гуминовых кислот экспериментальных проб

Фракция	Масса гуминовых кислот, г
-3+2,5	0,12
-2,5+1	0,2
-1+0	0,13

Как видно из таблицы, наибольшее количество гуминовых кислот выделилось из фракции -2,5+1. Поэтому для дальнейшей работы будем использовать эту фракцию.

Для работы по выделению гуминовых кислот из бурых углей Коркинского разреза берем некоторое количество бурого угля и измельчаем в ступке. Измельченный уголь пропускаем через систему сит с размером отверстий 2,5 и 1 мм. Частицы угля, не прошедшие через сито с размером отверстий в 1 мм отбираем для дальнейшей работы. Берем чистые и сухие четыре плоскодонные колбы объемом 1000 мл, помещаем в них навеску угля 25 г и заливаем 500 мл едкого натра (NaOH). Колбы с щелочным раствором ставим на шейкер на 3 часа при температуре $80^{\circ}C$ и количеством оборотов 120 об/мин. После интенсивного перемешивания на шейкере даем пробам отстояться в течение 24 часов, предварительно закрыв колбы крышкой, чтобы экстрагированные гуминовые кислоты не теряли свои адсорбционные свойства. После из раствора отделяем твердую часть от жидкой методом декантации. Из декантируемого раствора объемом 400 мл (часть щелочи поглотил уголь) отбираем 50 мл и заливаем

соляной кислотой (HCl) до появления в растворе темных хлопьев и кислой среды раствора (pH=2). Наличие кислой среды в растворе проверяем лакмусовой бумажкой. На 50 мл раствора уходит примерно 10 – 15 мл соляной кислоты, значит на 400 мл уходит 80 – 120 мл кислоты. Далее подкисленный раствор фильтруем через беззольный чистый сухой фильтр “белая лента”. Осадок гуминовых кислот, находящийся на фильтре, промываем дистиллированной водой 2 – 3 раза до нейтральной среды (pH = 7). Далее фильтры помещаем в сушильный шкаф и высушиваем при 80°C до постоянного веса. После сушки гуминовые кислоты аккуратно соскребаем с фильтров и помещаем в заранее подготовленную чистую и сухую емкость, закрываем крышкой и помещаем в эксикатор для того, чтобы гуминовые кислоты не теряли своих адсорбционных свойств. Фильтры отправляем на последующую фильтрацию.

Твердый остаток после предшествующей декантации щелочного раствора используем повторно для выделения гуминовых кислот. Процесс повторяем снова. Для одной навески угля процесс нужно повторять 2 – 3 раза для эффективного и наибольшего выделения гуминовых кислот. Для наилучшего выделения ГВ лучше сделать две партии проб по 4 колбы с навесками 25 г. в каждой. Процесс выделения ГВ проводим до тех пор, пока суммарная масса гуминовых веществ не составит более 6 граммов для последующего процесса адсорбции ионов металла трехвалентного железа (Fe^{3+}) и построения градуировочного графика.

2.3 Методика определения адсорбции ионов металла Fe^{3+} гуминовыми веществами

Сущность метода заключается в определении концентрации ионов металла Fe^{3+} в растворе до и после адсорбции и исследовании сорбционной способности ГК по отношению к катионам трехвалентного железа Fe^{3+} .

Для начала готовим раствор железа. Навеску 0,05 г металлического восстановленного железа переносим в коническую колбу вместимостью 250 мл и растворяем в 25 мл азотной кислоты (HNO_3), разбавленной в соотношении 1:3. Раствор кипятим на песчаной бане до полного удаления окислов азота (отсутствие пара и наблюдение чистого раствора), после чего снимаем с плиты и охлаждаем. Когда раствор остынет, его переносим в мерную колбу объемом 500 мл и доводим дистиллированной водой до метки. 1 мл раствора содержит 0,1 мг железа, отсюда следует, что 500 мл раствора содержит 50 мг железа, значит 1000 мл раствора - 100 мг железа или 0,1 г.

В шесть мерных колб объемом 100 мл при помощи пипетки Мора берем аликвотную часть (10 мл) раствора и доводим дистиллированной водой до объема 20-25 мл. Важным замечанием является то, что в каждой колбе различная концентрация раствора железа с азотной кислотой, что представлено ниже в таблице:

Таблица 3 - Концентрации растворов железа с азотной кислотой анализируемых проб

№ пробы	Концентрация, г/л
1	0,1
2	0,07
3	0,05
4	0,03
5	0,02
6	0,01

Для первой пробы все остается неизменным: берем при помощи пипетки Мора из готовой мерной колбы с раствором вместимостью 500 мл аликвотную часть 10 мл и добавляем в подготовленную мерную колбу объемом 100 мл. Для получения концентрации 0,07 г/л из готовой мерной колбы с раствором берем так же при

помощи пипеток Мора 80 мл раствора, переносим в отдельную колбу и заливаем 30 мл дистиллированной воды. Из этого раствора с помощью пипетки Мора отбираем аликвотную часть (10 мл) и добавляем в мерную колбу объемом 100 мл. Для получения концентрации 0,05 г/л нужно 60 мл раствора и 60 мл дистиллированной воды. Так же отбираем из этого раствора 10 мл. Для получения концентрации 0,03 г/л понадобится 40 мл раствора и 80 мл воды. Для концентрации 0,02 г/л – 20 мл раствора и 100 мл воды. Для концентрации 0,01 г/л – 20 мл раствора и 180 мл воды. Стоит отметить, что помимо отбора 10 мл для шести проб мы отбираем 50 мл для других шести проб, чтобы в последующем добавить к гуминовым кислотам и провести процесс адсорбции.

После того, как добавили аликвотную часть раствора в шесть мерных колб, причем для каждой колбы своя концентрация, к ней добавляем 1 г сухого сернокислого аммония, приливаем при помощи пипетки Мора 15 мл 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты (готовим кислоту заранее, т.к. слабоустойчива и недолго хранится – на 20 грамм кислоты понадобится 80 мл дистиллированной воды). Далее к раствору приливаем титрованием 25%-ный раствор аммиака до появления устойчивого желтого цвета и даем 1 -2 мл его избытка. Далее раствор охлаждаем, разбавляем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешиваем.

Раствор сравнения готовим точно так же, только без добавления железа.

Для определения оптической плотности на фотоколориметре включаем измерительный прибор и даем 15 мин на нагрев, при этом открыв крышку. После готовим две кюветы для анализируемого раствора и раствора сравнения: кюветы тщательно промываем проточной, а затем дистиллированной водой. Промываем одну кювету анализируемым раствором, а другую – раствором сравнения. Избавляем кюветы от влаги, заполняем каждую из кювет нужным раствором и ставим в фотоколориметр, причем раствор сравнения в дальнюю ячейку, а

анализируемый раствор – в ближнюю. Важно держать кюветы за стороны, через которые не проходит источник света, если же присутствуют отпечатки пальцев, то стенки следует протереть смоченной этиловым спиртом чистой тканью. После закрываем крышку и проводим измерения при длине волны 450 – 480 нм. Количество измерений - три для каждой пробы. Результатом будет среднеарифметическое трех измерений. После вынимаем кюветы из прибора, выливаем содержимое, промываем проточной и дистиллированной водами, далее промываем нужными растворами уже из другой пробы и заливаем данными растворами, затем измеряем. И так для всех шести проб.

Для приготовления раствора для адсорбции ионов железа берем заранее выделенные в прошлом опыте гуминовые кислоты, взвешиваем навеску 1 г и добавляем в шесть чистых и сухих колб объемом 100 мл и заливаем 50 мл раствора железа с азотной кислотой, причем в каждую колбу приливаем раствор с определенной концентрацией. Далее пробы ставим на шейкер на 2 часа при минимальных оборотах, но без нагрева, так как нагрев ухудшает адсорбционные свойства гуминовых кислот. После даем пробам отстояться 24 часа для установления процесса адсорбции.

После отстаивания растворов отделяем твердую часть от жидкой фильтрованием. Из отфильтрованного раствора отбираем аликвотную часть (10 мл) при помощи пипетки Мора и приливаем в мерную колбу вместимостью 100 мл. Далее все делаем так же, как и для раствора железа с азотной кислотой. В качестве раствора сравнения берем тот же раствор, что и для определения оптической плотности ионов железа до адсорбции. После проводим определение оптической плотности ионов железа, участвовавших в процессе адсорбции с гуминовыми кислотами.

Выводы по разделу 2

В ходе проведения исследования были выполнены работы, а также представлены методики по методу выделения гуминовых кислот из бурого угля Коркинского разреза и изучению адсорбционных свойств гуминовых кислот на ионах железа (III).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведения опыта по исследованию адсорбционной способности мы получили следующие данные по оптической плотности ионов железа до и после адсорбции (за результат брали среднее из трех измерений фотоколориметром):

Таблица 4 - Сравнение оптических плотностей ионов железа до и после адсорбции

№ пробы	Оптическая плотность	
	До адсорбции	После адсорбции
1	1,225	0,122
2	1,027	0,092
3	0,777	0,066
4	0,528	0,035
5	0,324	0,029
6	0,195	0,016

Таблица 5 - Результаты определения концентрации рабочих растворов нитрата железа до адсорбции и после и расчет величины адсорбции ионов Fe^{3+} на гуминовых кислотах

№ пробы	Массы гуминовых веществ, г	Концентрация ионов Fe^{3+} в растворе до адсорбции C_0 , ммоль/л	Концентрация растворов ионов Fe^{3+} после адсорбции C , ммоль/л	Величина адсорбции ионов Fe^{3+} гуминовыми веществами A , ммоль/г	Степень очистки, %
1	1,0032	1,785	0,205	0,0787	88,51
2	1,0015	1,250	0,154	0,0547	87,68
3	1,0065	0,893	0,110	0,0388	87,68

4	1,0042	0,535	0,058	0,0237	89,16
5	0,9998	0,357	0,049	0,0154	86,27
6	1,0005	0,178	0,027	0,0075	84,83

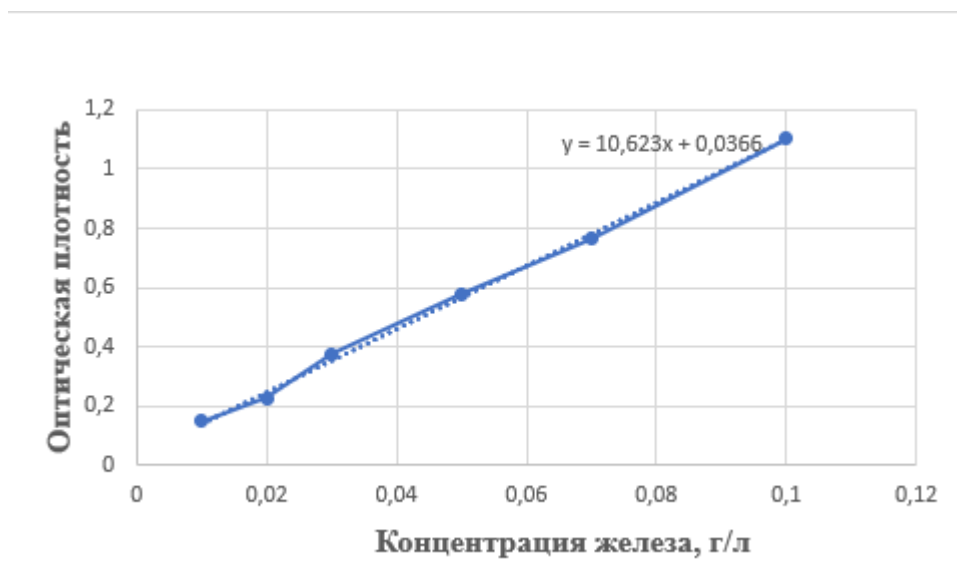


Рисунок 3 – Градуировочный график зависимости оптической плотности ионов железа от концентрации

Рассчитаем величину адсорбции ионов железа Fe^{3+} по формуле:

$$A = \frac{(C_n - C_k) * V}{m}, \text{ ммоль/г}$$

$$A = \frac{(1,785 - 0,205) * 0,05}{1,0032} = 0,0787, \text{ ммоль/г}$$

$$A = \frac{(1,250 - 0,154) * 0,05}{1,0015} = 0,0547, \text{ ммоль/г}$$

$$A = \frac{(0,893 - 0,110) * 0,05}{1,0065} = 0,0388, \text{ ммоль/г}$$

$$A = \frac{(0,535 - 0,058) * 0,05}{1,0042} = 0,0237, \text{ ммоль/г}$$

$$A = \frac{(0,357 - 0,049) * 0,05}{0,9998} = 0,0154, \text{ ммоль/г}$$

$$A = \frac{(0,178 - 0,027) * 0,05}{1,0005} = 0,0075, \text{ ммоль/г}$$

По этим данным строим изотерму адсорбции Ленгмюра

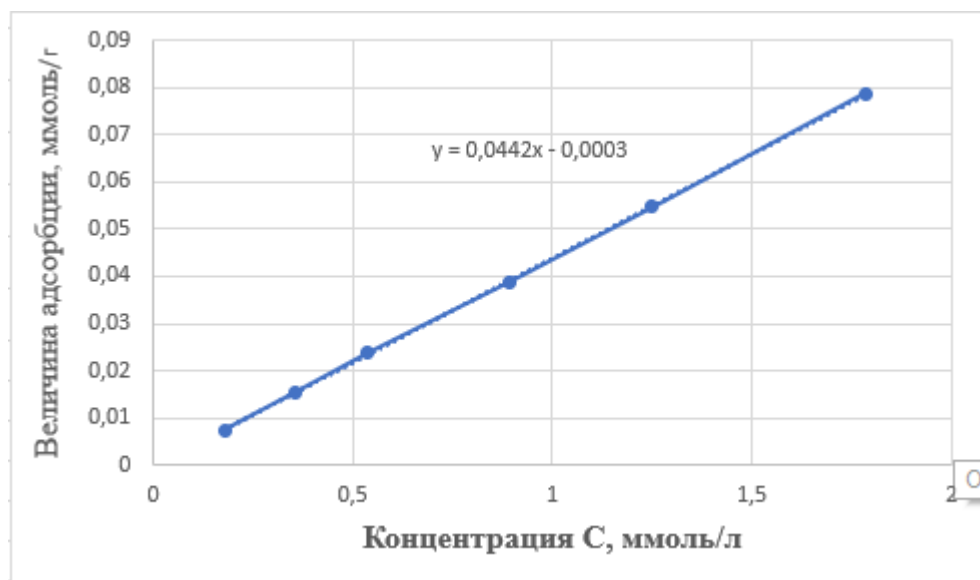


Рисунок 4 - Изотерма адсорбции Ленгмюра

Построенный нами график подчиняется закону Генри, то есть величина адсорбции линейно возрастает с увеличением концентрации ионов железа (III). Присутствуют лишь незначительные отклонения от линейности в связи с некоторой погрешностью измерительного прибора. На данном графике величина константы Генри равна $K_{Г} = 0,044$.

Выводы по разделу 3

Гуминовые кислоты обладают хорошими адсорбционными свойствами по отношению к ионам трехвалентного железа Fe^{3+} , которые находятся в растворе при концентрациях от 0,01 до 0,1 г/л. За счет того, что исследовательские работы проводились с относительно малыми концентрациями ионов металла Fe^{3+} ,

изотерма адсорбции подчиняется закону Генри, то есть она линейна – все точки лежат на одной прямой.

4. БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ

Перед выполнением научно-исследовательской работы был проведен инструктаж по правилам техники безопасности, на котором были описаны все источники повышенной опасности и вредные факторы. К ним относятся электрооборудование, нагревательное оборудование, химические реактивы.

4.1 Пожарная безопасность[48]

Помещение химической лаборатории относится к пожароопасной категории В4, так как в лаборатории находятся пожароопасные вещества, требующие особые условия применения. К В4 относятся пожароопасные помещения, в которых присутствуют горючие и трудно-горючие жидкости, твердые вещества, которые горят при условии, что помещение не относится к категориям А или Б. Помимо этого научная лаборатория снабжена аптечкой первой помощи в случае непредвиденных ситуаций. В химической лаборатории имеются средства пожаротушения, такие как огнетушитель ОП-5 в количестве одной штуки, а также песок и асбестовое волокно.

В качестве средств пожаротушения следует использовать сухие порошковые и углекислотные огнетушители, сухой песок, асбестовое полотно. Категорически запрещено тушение водой.

Для обеспечения пожарной безопасности необходимо ограничивать массы и объемы горючих веществ; применять оборудование, не образующее источник возгорания. Обязательно поддерживать в исправном состоянии рабочее оборудование (вытяжной шкаф, измерительные приборы, и т.д.) и электрическую проводку; иметь два исправных и реагирующих на повышение температуры датчика и два датчика, реагирующих на задымлений – условие пожарной безопасности; необходимо иметь в лаборатории пожарный инвентарь, включающий в себя ведра, огнетушитель, ящик с песком и асбестовое полотно.

Также перед началом работы в лаборатории обязательным условием является прохождение инструктажа по технике пожарной безопасности.

4.2 Электробезопасность [47]

Химическая лаборатория попадает под класс помещений повышенной опасности, так как в ней находится электрооборудование, создающее потенциальную электрическую опасность: сушильный шкаф, муфельная печь, фотоэлектроколориметр, а также электрические плиты и др..

Для обеспечения электробезопасности необходимо соблюдать следующие требования: токоведущие части должны располагаться на недоступной высоте, при этом они должны быть изолированы, обеспечивая защиту от поражения электрическим током. Также должно соблюдаться защитное заземление для устранения опасности поражения током.

4.3 Оптимальные условия работы в химической лаборатории[41]

Оптимальные условия для комфортной работы человека устанавливаются по различным правилам и нормам, обеспечивающих благоприятное самочувствие, работоспособность и здоровье человека

Для того, чтобы достичь оптимальных условий для работы в химической лаборатории, необходимо соблюдать ряд условий, а именно поддержание температуры воздуха и рабочих поверхностей, создание относительной влажности воздуха, регулирование скорости движения воздуха, и также регулировать интенсивность теплового облучения.

Температура наружной поверхности стенки печи составляет 40 - 45 °С, что удовлетворяет требованиям. При работе печи выделение избыточного тепла не наблюдается.

При работе с материалами и оборудованием необходимо соблюдать меры предосторожности, используя теплоизоляционные средства защиты рук, такие как х/б рукавицы с брезент наладонником, и металлические щипцы с

прорезиненными ручками, чтобы предотвратить получение ожогов в процессе работы

4.4 Вентиляция

Для обеспечения вентиляции в лаборатории применяется местная вытяжная вентиляция – вытяжные шкафы, которые используются для удаления вредных веществ. Такая установка является экономичным и эффективным источником вентиляции. Вытяжные установки позволяют проводить работы с высококонцентрированными веществами внутри самой установки, при этом концентрированные вещества не наносят существенного вреда здоровью человека.

4.5 Вредные химические вещества[42]

Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны при выполнении работ не должно превышать предельно допустимых значений (ПДК).

В ходе проведения НИР использовались химически опасные вещества, основными характеристиками которых является величина предельно допустимой концентрации вещества в воздухе рабочей зоны, класс опасности, агрегатное состояние и особенность действия на организм человека.

Соляная кислота (HCl) по степени воздействия на организм относится ко 2 классу опасности. Соляная кислота в воде представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом. Температура плавления составляет – 18 °С, а температура кипения – 103 °С - чуть выше температуры кипения воды. В основном отравление в виде тумана, который образуется при взаимодействии водяных паров воздуха и газа. Соляная кислота оседает на слизистых оболочках с образованием кислоты, вызывающей раздражение. При длительной работе в атмосфере HCl наносится вред здоровью человека: происходит разрушение зубов, изъязвление слизистой оболочки носа, проблемы с желудочно-кишечным трактом.

ПДК паров соляной кислоты (HCl) в воздухе рабочей зоны химической лаборатории не должно превышать 5 мг/м.

4.6 Освещенность [43, 44]

Чтобы обеспечить наилучшую работу в химической лаборатории, необходимо прибегать к установке различного освещения. Существуют три типа освещения: естественное, искусственное и смешанное (искусственное и естественное).

Естественное освещение характеризуется коэффициентом естественного освещения в зависимости от характеристики зрительной работы и ее разряда

Коэффициент естественного освещения рассчитывается по формуле:

$$KEO = \frac{S_{ок} \cdot t_{общ} \cdot r \cdot 100\%}{S_{п} \cdot N_0 \cdot K_з \cdot K_{зд}}$$

где $S_{ок}$ – суммарная площадь оконных проемов, м²;

$t_{общ}$ – общий коэффициент светопропускания;

$S_{п}$ – площадь пола, м²;

$K_{зд}$ – коэффициент, учитывающий затемнение окон противостоящими зданиями;

$K_з$ – коэффициент запаса, учитывающий эксплуатационное снижение освещенности вследствие загрязнения светильников и ламп, а также уменьшение светового потока ламп, в процессе их эксплуатации;

r – коэффициент, учитывающий повышение КЕО при боковом освещении благодаря свету, отраженному от поверхностей помещения и подстилающего слоя, прилегающего к зданию;

N_0 – коэффициент световой активности проема.

Для того, чтобы найти коэффициент естественного освещения, необходимо вычислить общий коэффициент светопропускания:

$$t_{\text{общ}} = t_1 \times t_2 \times t_3 \times t_4 \times t_5$$

где t_1 – коэффициент светопропускания материала;
 t_2 – коэффициент, учитывающий потери света в переплетах световых проемов;
 t_3 – коэффициент, учитывающий потери света в несущих конструкциях;
 t_4 – коэффициент, учитывающий потери света в солнцезащитных устройствах;
 t_5 – коэффициент, учитывающий потери света в защитной сетке, установленной под фонарями.

Искусственное освещение вычисляется из формулы коэффициента использования светового потока:

$$E = \frac{\Phi \cdot N \cdot n}{K_3 \cdot S \cdot Z}$$

где Φ – световой поток светильника, лм;
 N – число светильников;
 S – освещаемая площадь, м²;
 Z – коэффициент неравномерности освещения;
 n – коэффициент использования системы освещения. Зависящий от типа светильника. Коэффициентов отражения потолка и стен, а также индекса помещения;

K_3 – коэффициент запаса, учитывающий эксплуатационное снижение освещенности вследствие загрязнения светильников и ламп, а также уменьшение светового потока ламп (лампы накаливания), в процессе их эксплуатации:

4.7 Механические шумы [45, 46]

При проведении научно-исследовательской работы возникают механические шумы, источниками которых являются: приточно-вытяжная вентиляция,

сушильный шкаф, компрессор и др. Действие шума на организм человека вызывает утомление, резкое снижение работоспособности, а также головные боли.

Для обеспечения оптимального уровня шума для работы в лаборатории необходимо учесть, к какой категории напряженности относится выполняемая работа. Для работы в научной лаборатории категория определяется 1-ой степенью, для которой прописывается предельно допустимый уровень звука для малой и средней физических нагрузках. Оптимальный уровень звука для работы в химической лаборатории составляет 55 дБ. Отсюда следует, что уровень звука соответствует комфортной работе лаборантов.

Выводы по разделу 4

Приведены общие требования по технике безопасности при работе в химической лаборатории. Опираясь на эти требования было сделано заключение, что научная лаборатория соответствует нормам пожарной безопасности и оптимальным условиям труда, не оказывающим негативного воздействия на здоровье человека.

5. ОРГАНИЗАЦИОННО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

В выпускной квалификационной работе были рассчитаны общие затраты на исследование адсорбционной способности гуминовых кислот, для чего ниже приводятся стоимости различного оборудования и химических реактивов для проведения процесса адсорбции:

Фотоколориметр КФК-2МП (1 шт.) – 28000 руб.

Аналитические весы (1 шт.) – 120000 руб.

Лабораторные весы (1 шт.) – 50920 руб.

Шкаф вытяжной лабораторный (1 шт.) – 41130 руб.

Шейкер лабораторный многоместный с нагревом (1 шт.) – 99 000 руб.

Сушильный шкаф лабораторный (1 шт.) – 150 000 руб.

Колба коническая плоскодонная стеклянная 1000 мл (4 шт.) – 1500 руб.

Стакан химический стеклянный 800 мл (4 шт.) – 800 руб.

Воронка лабораторная стеклянная 250 мл (6 шт.) – 2400 руб.

Колба коническая плоскодонная стеклянная 250 мл (6 шт.) – 900 руб.

Колба коническая плоскодонная стеклянная 500 мл (4 шт.) – 880 руб.

Цилиндр мерный стеклянный 250 мл (1 шт.) – 161,5 руб.

Цилиндр мерный стеклянный 500 мл (1 шт.) – 270 руб.

Пипетка Мора с одной меткой 25 мл (1 шт.) – 188 руб.

Пипетка Мора с одной меткой 15 мл (1 шт.) – 120 руб.

Пипетка градуированная 10 мл (1 шт.) – 97 руб.

Цилиндр мерный стеклянный 250 мл (6 шт.) – 1416 руб.

Кюветы стеклянные 50 мм (2 шт.) – 3000 руб.

Пипетка капельница пластиковая (1 шт.) – 15 руб.

Ступка фарфоровая с пестиком (1 шт.) – 500 руб.

Гидроокись натрия (NaOH) – 270 руб. за 1 кг

Соляная кислота концентрированная (HCl) – 47 руб. за 1 кг

Сульфосалициловая кислота 2-водная ($C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$)– 683 руб. за 1 кг

Аммиакводный 25% (NH_3)– 23 руб. за 1 литр

Железо металлическое восстановленное (Fe) – 2,84 руб. за 1 г

Азотная кислота концентрированная (HNO_3) – 45 руб. за 1 кг

Дистиллированная вода (H_2O) – 7 руб. за 1 литр

Общие затраты на исследование составили:

$$\begin{aligned} & P \qquad = \\ & 28000+120000+51920+41130+99000+150000+1500+800+2400+900+880+161,5+270 \\ & +188+120+97+1416+3000+15+500+270+47+683+23+2,84+45+7 = 502375 \text{рублей.} \end{aligned}$$

Вывод по разделу 5

Были рассчитаны общие затраты на проведение исследования адсорбционных свойств гуминовых кислот. В суммарном итоге они составили примерно 502375 рублей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В выпускной квалификационной работе были выполнены следующие задачи:

1. Выявлены общие характеристики гуминовых веществ: они представляют из себя высокомолекулярные органические соединения темно-бурого или темно-коричневого цвета: за счет различных функциональных групп гуминовые вещества обладают окислительно-восстановительными и донорно-акцепторными свойствами; они способны образовывать ДЭС-мицеллы (мицеллы с двойным электрическим слоем), что обуславливает электроповерхностные свойства; содержание в структуре гуминовых веществ как гидрофильных, так и гидрофобных участков говорит о наличии свойств поверхностно-активных веществ.

2. Изучены методики выделения гуминовых веществ из бурого угля, на основе которых был выбран оптимальный метод получения гуминовых кислот из бурого угля Коркинского разреза за счет своей эффективности, дешевизны и распространенности – экстракцией угля 3%-ным водным раствором щелочи при нагревании и интенсивном перемешивании в течение 3 часов с последующей декантацией и осаждением гуминовых кислот 10%-ным водным раствором соляной кислотой. Для проведения опыта была выбрана фракция угля -2,5+1, так как из нее выделилось наибольшее количество гуминовых кислот – 0,2 грамма.

3. Исследована адсорбционная способность гуминовых кислот по отношению к катионам трехвалентного железа (Fe^{3+}). Гуминовые вещества обладают очень хорошей адсорбционной способностью по отношению к концентрациям ионов железа (III), за счет чего зависимость величины адсорбции от концентрации подчиняется закону Генри и имеет линейную зависимость. Степень очистки растворов трехвалентного железа Fe^{3+} гуминовыми кислотами составляет примерно 87-89%.

4. Приведены общие требования по технике безопасности при работе в лаборатории. Опираясь на эти требования, был сделан вывод о том, что научная лаборатория соответствует нормам пожарной безопасности и оптимальным условиям труда, не оказывающим негативного влияния на здоровье человека.

5. Рассчитаны затраты на проведение исследования адсорбционной способности гуминовых веществ. Учитывая стоимости различного оборудования, химической посуды и реактивов общий итог составил 502375 рублей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Cook R. L., Langford C. H. A Biogeopolymeric View of Humic Substances with Application to Paramagnetic Metal Effects on ^{13}C NMR// Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications/ Eds E. A. Ghabbour, G. Davies. Cambridge, 1999.

2. Swift R. S. Organic Matter Characterization// Methods of Soil Analysis/ Part 3. Chemical Methods/ SSSA Book Series no. 5. Madison, 1996.

3. Schnitzer M. Some observation on the chemistry of humic substances// Agrochemica. 1978. Vol. 22. N 3,4.

4. Попов, А.И. Гуминовые вещества. Свойства, строение, образование / Под редакцией академика РАСХН Е.И. Ермакова / А.И. Попов. – СПб.; Изд-во С-Петербургского университета, 2004. – 264 с.

5. Piccolo A. Interaction between organic pollutants and humic substances in the environment// Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health/ Eds N. Senesi, T. M. Miano. Amsterdam, 1994.

6. Пивоваров Л. Р., Ярчук И. И., Котмюба В. Г., Реутов В. А. Технология гуминовых удобрений и их эффективность в разных почвенно-климатических зонах Украины// Studies about Humus: Proc. Symp. Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Ruráček. Prague, 1962.

7. Perminova I. V., Kovalevsky D. V., Yashchenko N. Yu. et al. Humic substenses as natural detoxicants// Humic substenses and organic matter in soil and water environments: characterization, transformation and interactions/ Eds C. E. Clapp, M. H. B. Hayes, N. Senesi, S. M. Griffith. St. Paul, USA, 1996.

8. Weber J. H. Binding and Transport of Metals by Humic Materials// Humic Substances and Their Role in the Environment/ S. Bernhard. Dahlem Konferenzen/ Eds F. H. Frimmel, R. F. Christman. Dahlem, 1988.

9. Дроздова Т. В. Роль гуминовых кислот в геохимии почв// Почвоведение/ Т.В. Дроздова. - 1963. № 8.
10. Элингтон Д. Органическая геохимия/ Д. Элингтон, Д. Мерфи. - Л., 1974.
11. Кононова М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения/ М.М. Кононова. - М., 1963.
12. Комиссаров И. Д.Спектры поглощения гуминовых кислот// Гуминовые препараты/ Науч. труды Тюмен. с.-х. ин-та / И.Д. Комиссаров, Л.Ф. Логинов, И.Н. Стрельцова. - Тюмень, 1971. Т. 14.
13. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации/ Д.С. Орлов. - М., 1990.
14. Трусов А. Г. Материалы к изучению почвенного гумуса/ В 2 ч. Ч. 1. Процессы образования «гуминовой кислоты»/ А.Г. Трусов. -Петроград, 1917.
- 15.. Flaig W., Beutelspacher H., Rietz E. Chemical Composition and Physical Properties of Humic Substances// Soil Components. Vol. 1. Organic Components/ Ed. J. E. Gieseking. Berlin; Heidelberg; N.Y., 1975.
16. Tan K. H., Lobartini J. C., Himmelsbach D. S. The issue of artifacts in NaOH extraction of humic matter// Humic substances in the global environment and implications in human health: Abstr. 6th Int. Meeting IHSS/ Eds N. Senesi, T. M. Miano. Monopoli (Bari), Italy, 1992.
17. Попов А. И. Коллоидно-химические свойства гуминовых веществ/ А.И. Попов, А.Ю. Бурак. - СПб., 1998.
18. Popov A. I. On settlement of humic acids in strong acid solutions// Humic Substances Downunder: Understanding and managing organic matter in soils, sediments and water/ Abs. and Program 9th Int. Meeting of the IHSS. Adelaide, 1998.
19. ГОСТ 27593-88 (СТСЭВ 5298-85) «Почвы. Термины и определения»

20. Кононова М. М. Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения/ М.М. Кононова. - М., 1951.
21. 650. Müller-Wegener U. Interaction of Humic Substances with Biota// Humic Substances and Their Role in the Environment/ S. Bernhard. Dahlem Konferenzen/ Eds F. H. Frimmel, R. F. Christman. Dahlem, 1988.
22. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв/ Д.С. Орлов. - М., 1974.
23. Пономарева В. В. Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения) / В.В. Пономарева, Т.А. Плотникова. - Л., 1980.
24. Гамаюнов Н. И. К теории ионного обмена и электрокинетических явлений в торфе// Физико-химические свойства торфа / Н.И. Гамаюнов. - Калинин, 1974.
25. Лактионов Н. И. Гуматная часть почвенного поглощающего комплекса: Лекция/ Н.И. Лактионов. - Харьков, 1980.
26. Лиштван И. И. Физико-химическая механика гуминовых веществ/ И.И. Лиштван, Н.Н. Круглицкий, В.Ю. Третинник. - Минск, 1976.
27. Горбунов Н. И. Почвенные коллоиды и их значение для плодородия/ Н.И. Горбунов. - М., 1967.
28. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы/ Ю.Г. Фролов. - М., 1988.
29. Чарыков А. К. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе/ А.К. Чарыков, Н.Н. Осипов. - Л., 1991.
30. Туев Н. А. Взаимодействие кобальта с различными фракциями гумусовых соединений дерново-подзолистых почв// Вестн. Ленингр. ун-та/ Н.А. Туев, А.И. Чебаевский, А.Ф. Шелих 1980. Сер. биол. № 9.
31. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации / Л.Н. Александрова.-Л., 1980.

32. Добровольский В. В. Основы биогеохимии / В.В. Добровольский. – М., 1998.
33. Ионенко В. И. Краун-клатратная концепция структуры гумуса// Млиор. и химиз. земледелия Молдавии/ Тез. докл. Респ. конф. В 2 ч. Ч. 1. Кишинев, 1988.
34. Swift R. S. Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances: some basic considerations// Humic substances II. In search of structure/ Eds M. H. B. Hayes et al. Chichester, England, 1989.
35. Лещинский П.А. Способ выделения гуминовых кислот. Авторское свидетельство SU 701997 A1 / П.А. Лещинский, И.Е. Данильченко, Ю.Я Пипа. - 1979
36. Ткаченко П.В. Способ выделения гуминовых кислот. Авторское свидетельство SU 937445 A1 / П.В. Ткаченко, Б.И. Шнапер, А.И. Глущенко. - 1982
37. Ряшенцев К.В. Способ выделения гуминовых кислот. Авторское свидетельство SU 181131 A1 /К.В, Ряшенцев, С.С. Драгунов, В.А. Никифоров и М.Б. Гуменюк. - 1966
- 38 ГОСТ Р 54221-2010 «Гуминовые препараты из бурых и окисленных каменных углей. Методы испытаний»
39. Гречищева Н.Ю. Перспективность применения гуминовых веществ в технологиях очистки нефтезагрязненных почв. Экология и промышленность России, Т.20, №1/ Н.Ю. Гречищева, И.В. Перминова, С.В. Мещеряков. – М.; Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2016. – с. 30-36
40. ГОСТ 12.0.003-2015 ССБТ «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация»
41. СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений»

42. ГОСТ 12.1.005-88(2001) «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны»
43. СНиП 23–05–95 «Естественное и искусственное освещение»
44. ГОСТ 12.003–74 (1993). «ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация»
45. ГОСТ 12.1.003-83 (1999) ССБТ «Шум. Общие требования безопасности»
46. ГОСТ 12.1.012-90 (2001) ССБТ «Вибрационная безопасность. Общие требования»
47. ГОСТ 12.019 - 79 (2001) «Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты»
48. Федеральный закон №123 - ФЗ от 22.07.2008 «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности»